

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭63-218349

⑬ Int. Cl. 4

B 32 B 27/00  
B 29 C 41/10  
B 32 B 27/30  
C 08 J 7/04

識別記号

1 0 1

C F G

庁内整理番号

6762-4F

2121-4F

D-8115-4F

Z-7446-4F

⑭ 公開 昭和63年(1988)9月12日

審査請求 未請求 発明の数 2 (全4頁)

⑮ 発明の名称 複層フィルムおよびその製造法

⑯ 特 願 昭62-53741

⑰ 出 願 昭62(1987)3月9日

⑱ 発 明 者 藤 田 和 秀 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑲ 発 明 者 鈴 木 弘 二 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電気工業株式会社内

⑳ 出 願 人 日 東 電 工 株 式 会 社 大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

明 細 書

1. 発明の名称

複層フィルムおよびその製造法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリイミドフィルムの少なくとも片面上にシリコン樹脂層またはフッ素樹脂層が形成されて成る複層フィルム。

(2) ポリアミド酸フィルムの少なくとも片面上にシリコン樹脂またはフッ素樹脂の含有液を塗布し、その後加熱することにより、前記フィルムの構成成分であるポリアミド酸をイミド転化すると共に、該フィルム上にシリコン樹脂層またはフッ素樹脂層を形成することを特徴とする複層フィルムの製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はポリイミド(以下、PIと称す)を基材とする複層フィルムおよびその製造法に関する。(従来の技術)

各種の成形品、積層板の製造を金型や熱板を用

いて行なうことがあり、この方法では得られる物品と金型、熱板との離形の問題は重要である。

そして、この離形のため、PIフィルムを使用することがある。PIはフィルム高温での寸法安定性や機械特性が優れており、成形を高温で行なう場合の離形用として好ましいものである。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、PIフィルムは離形性の耐久力に乏しく、繰り返し使用の可能回数が少ないという問題があった。

また、このPIフィルムは長尺品として芯体上にロール状に巻回することがある。このとき、PIフィルムは表面が平滑である故に上層と下層のフィルム同志が密着してしまい、巻きズレ、シワ等を矯正しようとしても、フィルムが面間での滑りを起さないため(摩擦係数が高い)該矯正は困難である。フィルム同志の面間での滑りの悪さから、巻回後の巻きかえや所定巾に切断するためのスリットの際における作業性が悪いという問題もあった。そして、この傾向はフィルムの長尺化、

薄膜化に従って顕著になる。

この滑り性の改善のため、パラフィン、脂肪酸エステル、高級アルコール等の有機滑剤、或いはシリカ粉末のような無機滑剤をPIフィルム中に分散せしめることも試みられている。しかしながら、前者の場合は有機滑剤のために耐熱性の低下が著しく、後者の場合は電気絶縁性能に悪影響を与え、フィルムの電子機器、半導体部品への適用に支障が生じ易い。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は従来技術の有する上記問題を解決するため、種々検討の結果、PIフィルムとシリコン樹脂或いはフッ素樹脂を複層することにより、滑り性および耐熱性、耐形持久性の優れたフィルムが得られることを知った。また、この複層フィルムを容易に製造する技術の開発も行ない、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明に係る複層フィルムはPIフィルムの少なくとも片面上にシリコン樹脂層またはフッ素樹脂層が形成されて成るものである。

製造法について述べる。本発明に係る複層フィルムの製造法はポリアミド酸フィルムの少なくとも片面上にシリコン樹脂またはフッ素樹脂の含有液を塗布し、その後加熱することにより、前記フィルムの構成成分であるポリアミド酸をイミド転化すると共に、該フィルム上にシリコン樹脂層またはフッ素樹脂層を形成することを特徴とするものである。

ここで用いられるポリアミド酸フィルムは、例えば芳香族テトラカルボン酸2無水物と芳香族ジアミンを有機極性溶媒中で反応させて得られるポリアミド酸溶液から製造し得る。

芳香族テトラカルボン酸2無水物の具体例としては、ピロメリット酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸2無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸2無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸2無水物、1, 2, 5, 6-ナフタレンテトラカルボン酸2無水物、1, 4, 5, 8-

本発明の複層フィルムの基材としてのPIフィルムとしては、従来公知のものが特に制限なく使用でき、その具体例としては芳香族テトラカルボン酸2無水物と芳香族ジアミンの反応生成物であるポリアミド酸をイミド転化せしめたPIフィルムを挙げることができる。なお、このフィルムの厚さは限定されるわけではないが、実用上5~150μm程度が好ましい。

そして、かようなPIフィルムの片面もしくは両面にはシリコン樹脂或いはフッ素樹脂(例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体)から成る耐熱性、滑り性および耐形性を有する薄膜が設けられる。このシリコン樹脂層或いはフッ素樹脂層の厚さは、耐熱効果、滑り効果および該層を形成する樹脂の転写予防の観点から約0.01~3μmが好適であることが判明している。しかしながら、所望により、これよりも薄く或いは厚く形成することもできる。

次に、本発明の他の態様である複層フィルムの

ナフタレンテトラカルボン酸2無水物、2, 2'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)プロパン2無水物、ビス(3, 4-ジカルボキシフェニル)スルホン2無水物等が挙げられる。

また、芳香族ジアミンの具体例としては、4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルメタン、パラフェニレンジアミン、メタフェニレンジアミン、ペンタシン、3, 3'-ジメチルペンタシン、3, 3'-ジメチルペンタシン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルフィド、4, 4'-ジアミノジフェニルプロパン、2, 2'-ビス[4-(4-アミノフェノキシ)フェニル]プロパン等が挙げられる。

更に、有機極性溶媒の具体例としては、N-メチル-2-ピロリドン、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチレンホスホルトリアミド等が挙げられる。これら有機極性溶媒にはクレゾール、フェノ

ール、キシレノール等のフェノール類、ヘキサン、ベンゼン、トルエン等を混合することもできる。

上記芳香族テトラカルボン酸2無水物と芳香族ジアミンを有機極性溶媒中で反応させてポリアミド酸を得る際のモノマー濃度は、種々の条件により設定できるが通常5～30重量%である。また、反応温度は通常80℃以下好ましくは5～50℃であり、反応時間は1～20時間程度である。

かようにして得られるポリアミド酸溶液をガラス、ステンレス等から成る支持材上に流延し、これを加熱し溶媒を除去するとポリアミド酸フィルムが得られる。加熱条件は溶媒の種類、流延厚さ等に応じて設定するが、通常、温度は80～250℃、時間は1～60分である。

本発明においては、かようにして得られたポリアミド酸フィルムの片面または両面にシリコン樹脂或いはフッ素樹脂を有機溶媒や水に溶解乃至分散せしめた液が塗布される。この含有液中における樹脂濃度は、通常、約10～60重量%であり、ポリアミド酸フィルムへの塗布はディップン

グ、リバースコーティング、キスコーティング、スプレーコーティング等の方法による。

そして、次に加熱が行なわれる。この加熱により、ポリアミド酸のPIへの転化および該転化時に生成する閉鎖水等の揮発分の蒸発が起り、また、含有液中の有機溶媒または水が蒸発し、生成PIフィルム表面にシリコン樹脂またはフッ素樹脂が焼き付けられ層形成される。なお、前記ポリアミド酸フィルム中に有機極性溶媒が残存している場合は、この加熱時に該溶媒の蒸発も生ずる。従って、この加熱は、通常、温度200～400℃、時間1～120分の条件で行なわれる。

#### (実施例)

以下、実施例により更に詳細に説明する。

#### 実施例1

N-メチル-2-ピロリドン 220重量部に4,4'-ジアミノジフェニルエーテル 20重量部を溶解し、これを冷却攪拌しながらピロメリット酸2無水物 21.8重量部を徐々に加え、更に1時間反応させ(温度20℃以下に維持)、その後上記と

同じピロリドン 200重量部を加えて希釈し、粘度200センチポイズ(B型粘度計、温度30℃)のポリアミド酸溶液を得る。

この溶液をガラス板上に流延し、100℃×10分、150℃×10分、200℃×10分の条件で順次加熱し、ガラス板から剝離し、厚さ50μmのポリアミド酸フィルムを得る。

次に、このフィルムの片面上にシリコン樹脂含有液をスプレーコーティングし、400℃で1時間加熱し、複層フィルム(シリコン樹脂層厚さ約0.1μm)を得た。

なお、上記含有液としてはシリコン樹脂(信越シリコン社製、商品名KS-707)のトルエン溶液(濃度0.1重量%)を用いた。

また、加熱に際してはフィルムの四辺を固定し、熱収縮を防止した。

この複層フィルムを耐熱積層板製造時に離形のために用いたところ、300℃×60分の作業条件で10回以上の繰り返し使用が可能であった。

また、この複層フィルムのシリコン樹脂層形

成面の表面粗さ(Ra)は0.003μm、摩擦係数は0.12であり、この値は300℃で12時間加熱後も変化しておらず、滑り性およびその耐久性が優れていた。なお、表面粗さおよび摩擦係数は、表面粗さ形状測定機(東京精密社製、サーフコム550A)および摩擦係数測定機(東洋測器社製、EFM-4)により測定した。

#### 比較例1

離形剤を塗布しないこと以外は全て実施例1と同様にしてPIフィルムを得た。

このPIフィルムを実施例1と同条件で離形試験したところ、2回目の使用時にはフィルムが積層板に部分的に粘着する現象が生じ離形性が著しく低下しており、3回目の使用時にはフィルムが破損した。

また、このフィルムの表面粗さは0.003μmであり、摩擦係数は0.4であった。

#### 比較例2

比較例1のPIフィルムの片面にパラフィン系ワックスを塗布した。塗布面の表面粗さは0.004

$\mu\text{m}$ 、摩擦係数は0.15であり、これを300℃で12時間加熱したところ、表面粗さは変化しなかったが摩擦係数が0.40に増加し、滑り性が低下した。

## 実施例2

ジメチルアセトアミド196重量部にジアミノジフェニルエーテル20重量部を溶解し、攪拌しながらビフェニルテトラカルボン酸2無水物29.4重量部を徐々に加え、粘度が上昇した後60~80℃に加熱して20時間反応させ、ポリアミド酸溶液を得た。

この溶液をステンレスのエンドレスベルト上に流延し、温度150℃の条件で20分間加熱した後、該ベルトから剥離し、厚さ30 $\mu\text{m}$ の長尺のポリアミド酸フィルムを得る。

次に、このフィルムをフッ素樹脂含有液中にディッピングし、フィルム両面に含有液を塗布する。なお、含有液としてはテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロエチレンを50重量%含むディスバージョン(デュボン社製、商品名テフロン120)

を用いた。

その後、このフィルムの巾方向をピンテンターで拘束しながら300℃で30分間加熱し、複層フィルム(フッ素樹脂層厚さ約0.3 $\mu\text{m}$ )を得た。

このフィルムをシリコンゴム成形品の製造時に離形用として用いたところ、200℃×30分の作業条件では100回繰り返し使用した時点でも変化は見受けられなかった。

また、この複層フィルムのフッ素樹脂樹脂層形成面の表面粗さは0.006 $\mu\text{m}$ 、摩擦係数は0.30であり、この値は200℃で96時間加熱後も変化しておらず、滑り性およびその耐久性が優れていた。

## 比較例3

離形剤を塗布しないこと以外は全て実施例1と同様にしてPIフィルムを得た。

このPIフィルムを実施例2と同条件で離形試験したところ、5回目の使用時に剥離が困難となり、6回目に破損した。

また、このフィルムの表面粗さは0.004 $\mu\text{m}$ であり、摩擦係数は0.35であった。

## (発明の効果)

本発明はPIフィルムの表面にシリコン樹脂層またはフッ素樹脂層を形成したので、上記実施例および比較例にも示されているように滑り性が優れているばかりでなく、離形耐久性が優れ、離形用として繰り返し使用し得る複層フィルムを提供できる。また、本発明の方法によれば、PIを基材とする複層フィルムを容易に製造し得る。

特許出願人

日東電気工業株式会社

代表者 鎌 居 五 朗